

Inhalt:

1. Einführung in chemische Arbeitsweisen, Übungen mit typischen Laborgeräten
Herstellen von Lösungen und Reagentien
Chemische Reaktionen 1: Ionenreaktion
Analytische Chemie 1: Qualitative Nachweisreaktionen

Lernziele: Die wichtigsten Laborgeräte für präparative und qualitative Arbeiten werden demonstriert. Lösliche und schwerlösliche Stoffe werden durch Lösen und Ausfällen von Salzen gezeigt.

2. Chemische Reaktionen 2: Redoxreaktion und Radikalreaktion
Physikalische Chemie 1: Reaktionskinetik

Lernziele: Die beiden verbleibenden Reaktionsmechanismen werden an Beispielen studiert. Daneben wird die im Vergleich zu Ionenreaktion und Säure-Basen-Reaktion oft sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt.

3. Chemische Reaktionen 3: Säure-Basen Reaktion und Nucleophile Reaktion
Analytische Chemie 2: Titration
Physikalische Chemie 2: Gasgesetze

Lernziele: Geräte für quantitative Arbeiten werden demonstriert. Eine Maßlösung wird hergestellt.

Zur Titerstellung wird eine Titration mit Urtitersubstanz durchgeführt. Eine unbekannte Probe wird auf Säure- bzw. Basengehalt untersucht.

Am Beispiel der Kohlensäure werden Nucleophile Reaktion und Säure-Basen-Gleichgewicht studiert

4. Elektrochemie 1: Faradaysche Gesetze
Analytische Chemie 3: Coulometrie

Lernziele: Elektrochemische Grundvorgänge werden an einfachen elektrochemischen Zellen untersucht. Die Zusammenhänge zwischen Ladung und Stoffmenge sowie deren analytische Anwendung werden demonstriert.

- Elektrochemie 2: Elektrodenpotentiale
Analytische Chemie 4: Potentiometrie

Lernziele: Elektrochemische Spannungsreihe und Nernstsche Gleichung werden vorgeführt und zur Messung von Stoffmengen eingesetzt.

5. Korrosion und Korrosionsschutz

Lernziele: Materialzerstörung und Schutzmaßnahmen werden an einfachen Versuchen erklärt. Dabei wird vor allem die elektrochemische Korrosion der Metalle berücksichtigt.

6. Instrumentelle Analytik

Analytische Chemie 5: Spektroskopie und Chromatographie

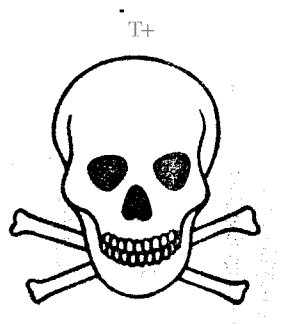
Lernziele: Diese beiden grundlegenden Techniken werden an Beispielen demonstriert.

Aufnahme eines Spektrums, photometrische Bestimmung und chromatographische Trennung werden gezeigt.

2. Arbeitssicherheit

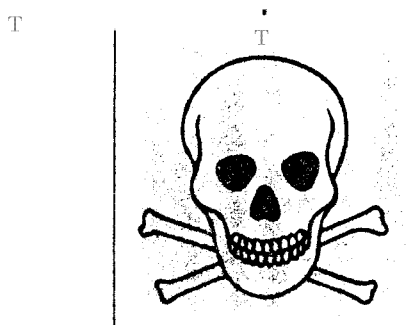
Bei chemischen Untersuchungen müssen häufig gefährliche Stoffe eingesetzt werden. Obwohl für das Praktikum möglichst unbedenkliche Versuche ausgewählt wurden, sind doch die allgemeinen Regeln für den Umgang mit Gefahrstoffen zu beachten. Zunächst wird auf die Kennzeichnung gefährlicher Stoffe hingewiesen. Grundsätzlich ist jedoch auch beim Umgang mit nicht gekennzeichneten Stoffen Vorsicht geboten, da Kennzeichnungen fehlen und Kenntnisse über die gefährlichen Eigenschaften unvollständig sein können. Daher gelten als elementare Regeln:

- Im Labor nicht essen, trinken oder rauchen
- Schutzkleidung und Schutzbrille tragen
- nicht mit dem Mund pipettieren
- Chemikalien nicht verschütten, Berührung mit Haut oder Schleimhäuten vermeiden
- bei versehentlichem Kontakt sofort mit viel Wasser abspülen



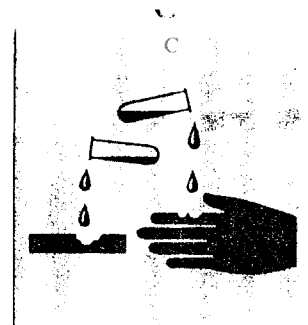
Sehr giftig

Xn



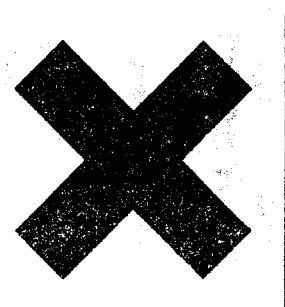
Giftig

Xi



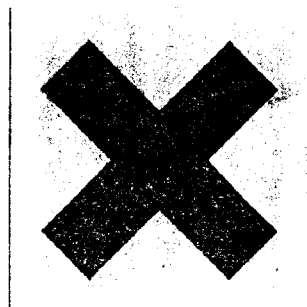
Ätzend

E



Mindergiftig

O



Reizend

F+



Explosionsgefährlich

F



Brandfördernd



Hochentzündlich



Leichtentzündlich

Abb. 1: Gefahrensymbole

Ordnung und Sauberkeit am Arbeitsplatz erhöhen nicht nur die Arbeitssicherheit, sondern sind Voraussetzungen für exakte chemische Arbeit. Alle Versuche müssen so ausgeführt werden, dass niemand gefährdet wird. Bei allen Experimenten, bei denen die Gefahr einer Augenverletzung besteht (z.B. durch Verspritzen ätzender oder giftiger Stoffe, bei Arbeiten unter Druck und Vakuum, beim Umgang mit explosiven Stoffen), ist eine Schutzbrille zu tragen.

- Für die Aufbewahrung von Chemikalien sind nur die gebräuchlichen Laborgefäße und keine Lebensmittelgefäße oder andere Behälter zu benutzen. Man achte auf eindeutige und dauerhafte Beschriftung der Flaschensätze.
- Die Aufbewahrung und Einnahme von Speisen und Getränken im Labor ist nicht gestattet. Auch das Rauchen ist verboten.

- Es ist unzulässig, brennbare Flüssigkeiten mit offener Flamme zu erhitzen
- Verschiedene Gase und Dämpfe (Äther, Schwefelkohlenstoff, Wasserstoff, Acetylen, Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoffe usw.) bilden mit Luft explosive Gemische. Vor dem Entzünden brennbarer Gase und Dämpfe ist deshalb stets die Knallgasprobe durchzuführen. Zu den explosiven Stoffen zählen weiterhin: Halogensauerstoffverbindungen; Stickstoffwasserstoffsäure und Azide; Hydrazin; Gemische starker Oxydationsmittel mit leicht brennbaren oder organischen Stoffen; Flüssigkeiten, in denen sich Peroxide bilden können (Äther usw.). Vorsicht ist geboten beim Umgang mit selbstentzündlichen Stoffen, wie weißem Phosphor, den Alkalimetallen und einigen feinverteilten Metallen.

- Das Abpipettieren von ätzenden, giftigen und gesundheitsschädlichen Flüssigkeiten mit dem Mund ist nicht statthaft. In diesen Fällen sind Pipetten mit Ansaugvorrichtungen zu verwenden. Das Verdünnen konzentrierter Säuren hat stets in der Weise zu erfolgen, dass die Säure zum Wasser gegeben wird.

- Bei manchen Versuchen muss man mit giftigen Substanzen arbeiten. In diesen Fällen ist besonders auf peinlichste Sauberkeit zu achten (nichts verschütten, sofortiges Säubern der Geräte und der Hände). Versuche, bei denen übelriechende oder giftige Gase entstehen, müssen unter allen Umständen unter dem Abzug ausgeführt werden.

- Beim Erhitzen von Flüssigkeiten im Reagenzglas, besonders von solchen, in denen feste Teilchen ausgeschieden sind, ist das Reagenzglas leicht und andauernd zu bewegen. Beim Kochen halte man die Mündung des Glases niemals auf sich und andere Personen gerichtet, damit niemand verbrüht werde, falls doch einmal ein Herauskochen stattfinden sollte.

- Für Arbeiten unter Vakuum sind nur Gefäße zu verwenden, die keine Beschädigungen aufweisen. Dünnwandige Gefäße nichtkugelförmiger Form (Standkolben, Erlenmeyerkolben) darf man nicht evakuieren. Exsiccatoren, die unter Vakuum stehen, müssen vor Stoß- und einseitiger Wärmeeinwirkung bewahrt werden und sind mit der Aufschrift "Vakuum" zu versehen.
- Druckgasflaschen mit verdichteten Gasen (Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Pressluft) können liegend, solche mit verflüssigten (Chlor, Schwefeldioxid, Ammoniak, Kohlendioxid) und gelösten Gasen (Acetylen) sollten stehend aufbewahrt werden. Stehende Druckgasflaschen sind durch Ketten oder Rohrschellen zu sichern, um ein Umfallen der Stahlflaschen auszuschließen. Die Entnahme von Druckgas ohne vorschriftsmäßiges Reduzierventil ist nicht statthaft. Bei stark oxydierenden Gasen (Sauerstoff, Distickstoffoxid) müssen die Gewindegänge, Armaturen und Dichtungen fettfrei sein, anderenfalls kann es zu Explosionen kommen.

- Verletzungen entstehen häufig durch falschen Umgang mit Glasgeräten. Glas- und Ansatzrohre, Glasstäbe und Thermometer sind unter leichtem Druck drehend in Schlauch- oder Stopfenöffnungen einzuführen, nachdem sie mit einem Gleitmittel z. B. Wasser, Glycerin oder Glykol angefeuchtet wurden. Die Hände sind zur Vermeidung von Schnittwunden bei eventuellem Glasbruch durch ein Handtuch zu schützen.

- Nach Arbeitsschluss sind alle Gas- und Wasserhähne zu schließen, elektrische Geräte abzuschalten, Gasflaschen abzustellen und Gifte zu verschließen.

Das Aufbewahren und Umfüllen von Reagentien

Glas wird von neutralen und sauren Flüssigkeiten kaum, merklich aber von alkalisch reagierenden angegriffen und verunreinigt. Zur Aufbewahrung alkalischer Stoffe, z. B. von Natronlauge, Soda- oder Ammoniak-Lösung, sind besser geeignet Flaschen aus Polyäthylen; sie eignen sich wegen ihrer Unzerbrechlichkeit auch zum Transport größerer Mengen.

Zum Eingießen von flüssigen Reagentien aus einer Flasche in ein Probierglas ist die Flasche mit vollem Griff zu fassen, Das Reagenzglas wird mit dem Daumen, Zeige- und Mittelfinger der linken Hand gehalten. Mit den beiden noch freien Fingern und dem Handballen nimmt man den Stopfen von der Flasche (Abb. 2 a) und gießt die Flüssigkeit ein. Nach dem Ausgießen der Flüssigkeit hängt am Rande der Flasche in der Regel

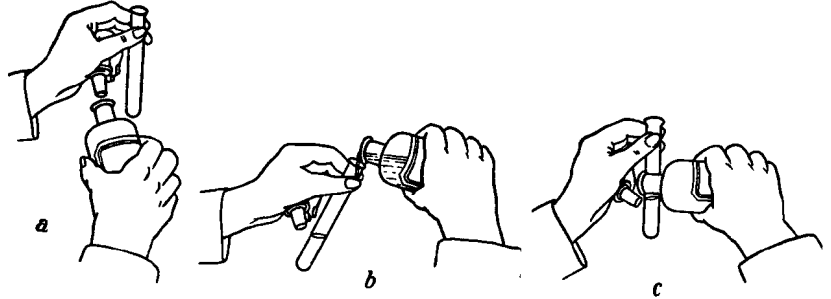


Abb. 2: Umfüllen von Reagentien
ein dicker Tropfen. Diesen streicht man nicht am Reagenzglas ab, noch lässt man ihn außen an der Flasche herunterlaufen, sondern man führt den Flaschenrand, ohne dabei die Flasche aus ihrer schrägen Lage wesentlich aufzurichten, an den Hals des Stopfens, streicht hier den Tropfen ab (Abb. 2 c), setzt den Stopfen auf und stellt die Flasche an ihren Platz.

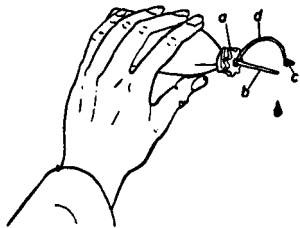


Abb. 3: Tropfflasche

Bei Versuchen im Reagenzglas ist es meist erforderlich, die Reagenzlösungen tropfenweise zuzusetzen. Hier sind Tropfpipetten nützlich, über deren Ende eine Gummikappe gezogen wird. Sie müssen nach Gebrauch stets sorgsam gesäubert werden. Praktisch sind Tropfflaschen aus Polyäthylen (s. Abb. 3), deren Verschluss a eine Tropfkapillare b trägt.

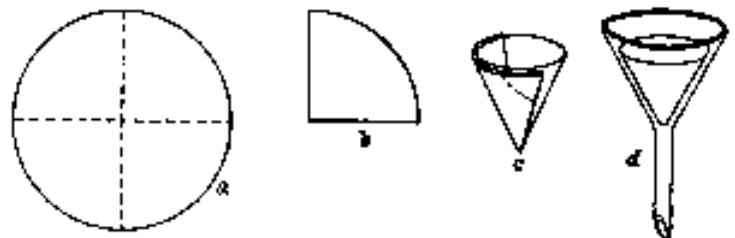
Durch verschmutzte Pipetten oder Reagenzgläser besteht die Gefahr, dass der ganze Inhalt der Flasche verunreinigt wird. Daher füllt man erst ungefähr die erforderliche Menge der Flüssigkeit in ein sauberes Gefäß (z.B. ein kurzes Reagenzglas) und gießt oder pipettiert sie von dort in das Reagenzglas mit der zu untersuchenden Substanz.

Bei festen Reagentien entnimmt man die benötigte Menge mit einem sauberen Spatel oder Löffel. Hat man dabei einmal etwas mehr genommen, als benötigt wird, so gibt man den Rest - wenn es sich nicht um besonders kostbare Substanzen handelt - nicht in die Flasche zurück, sondern in den Schmutzbehälter, bei giftigen Stoffen in ein besonderes Abfallgefäß zur Entsorgung.

Filter und Filtrieren

Abb. 4. Filter einlegen

Zur Herstellung von "glatten Filtern" benutzt man in der Regel fertig geschnittene runde Scheiben aus Filtrierpapier. Zum Gebrauch faltet man das Filter zweimal im rechten Winkel (vgl. Abb. 4 a), so dass es das Aussehen von Abb. 4 b erhält. Diese Papiertüte wird geöffnet (Abb. 4c) und in einen Trichter gesteckt, dessen komischer Teil wenigstens um 1 cm höher ist als das Filter; auf keinen Fall darf das Filter über den Rand des Trichters hinausragen. Jetzt gießt man mit der Spritzflasche Wasser in das Filter und drückt es an die Trichterwand fest an (Abb. 4 d).



Für präparative Arbeiten sind oft die "Faltenfilter" vorzuziehen, da sie ein schnelleres Filtrieren ermöglichen.



Abb. 5. Faltenfilter

Beim Filtrieren gießt man das Filter nie ganz voll, damit nichts über den Rand des Filters steigt. Mit dem Auswaschen, zu dem die Spritzflasche verwendet wird, beginnt man erst, wenn alle Flüssigkeit aus dem Filter abgelaufen ist und nachdem man sich durch Zugabe eines Tropfens des Fällungsmittels zum Filtrat davon überzeugt hat, dass die Fällung vollständig war. Beim Auswaschen lässt man das Filter jedesmal erst ganz abtropfen, ehe man weiteres Waschwasser aufspritzt.

Da der Filtrationsprozess bei feinflockigen Niederschlägen sehr langsam verläuft, ist es zuweilen empfehlenswert, die Fällung im Glas absitzen zu lassen. Man bezeichnet dieses Abgießen einer Flüssigkeit von einem Niederschlag als "Dekantieren"; es gelingt bei schweren Niederschlägen leicht.

Zentrifugieren

Zur Trennung fester Stoffe von flüssigen verwendet man anstelle des Filtrierens mit Vorteil das Zentrifugieren. Dadurch wird ein rasches Sedimentieren (Absetzen) der festen Partikeln bewirkt, die - wie es meist der Fall ist - dichter als die umgebende Flüssigkeit sind. Bevor man die Zentrifuge in Betrieb setzt, ist sie auszuwuchten. Probe und Gegengewicht müssen auf der Waage genau austariert werden, weil die Zentrifuge sonst auseinanderfliegen und erhebliche Zerstörungen anrichten kann.

Zum Zentrifugieren kleiner Mengen, wie sie bei den hier beschriebenen Versuchen und bei der quantitativen Analyse verwendet werden, benutzt man im unteren Teil schwach konische Zentrifugenröhrchen, mit deren Hilfe man auch sehr kleine Niederschlagsmengen am verjüngten Ende des Rohres gut sammeln kann.

Die Abtrennung der überstehenden, durch das Zentrifugieren geklärten Flüssigkeit erfolgt am besten mit einer Tropfpipette, die man langsam nach unten senkt, während mittels der Gummikappe angesaugt wird. Zum Auswaschen gibt man wenig einer geeigneten Flüssigkeit zu und wirbelt mit einem dünnen, unten rund geschmolzenen Glasstab den oft sehr fest am Boden haftenden Niederschlag gut auf. Anschließend wird erneut zentrifugiert und die Waschflüssigkeit abpipettiert.

Der Bunsenbrenner

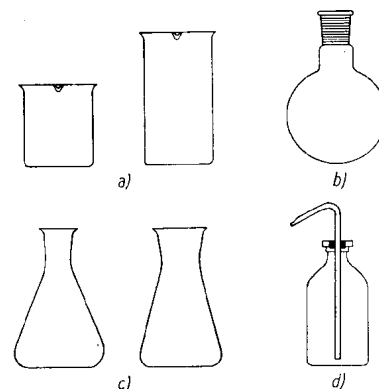
Wenn nur kleine Proben z. B. im Reagensglas erhitzt werden sollen, so verwendet man zweckmäßig den von Robert Bunsen erfundenen und nach ihm benannten Gasbrenner. Dieser besitzt an dem unteren Teil des eigentlichen Brennerrohres ein mit Öffnungen versehenes Rohrstück, das so verstellt werden kann, dass der Gasstrom mehr oder weniger große Mengen Luft ansaugt. Stellt man es so ein, dass keine Luft eintritt, so erhält man eine gelbe, "leuchtende" Flamme. Infolge des Gehalts an unverbrannten brennbaren Stoffen kann diese Flamme Stoffen, die leicht Sauerstoff abgeben, den Sauerstoff entziehen: sie wirkt schwach "reduzierend").

Lässt man dagegen durch die Öffnung Luft Zutreten, leuchtet sie nicht ("entleuchtete" Flamme). In diesem Falle unterscheidet man einen inneren, blauen Kegel und einen äußeren, bei reinem Brenner und staubfreier Luft nahezu farblosen Mantel. Der innere Kegel ist verhältnismäßig kalt. Da er unverbranntes Gas im Überschuss enthält, wirkt er reduzierend. Besonders geeignet für Reduktionswirkungen ist seine oberste Spitze, weil er an dieser am heißesten ist. Am äußeren Rande des äußeren Kegels findet sich ein geringer Sauerstoffüberschuss; dieser Teil wirkt daher schwach oxidierend, er kann hineingebrachten Substanzen Sauerstoff zuführen.

Ist die Luftzufuhr zu groß oder der Gasdruck zu klein, so "schlägt" der Brenner "zurück", d. h. die Verbrennung erfolgt im Inneren des Brennerrohres an der Gaseintrittsdüse. In solchen Fällen muss die Gaszugang sofort abgestellt werden, da sonst der Brenner beschädigt wird oder der Gasschlauch abreißen und das ausströmende Gas entzündet werden kann.

Allgemeine Laborausrüstung

Als Reaktionsgefäße dienen meist Reagenzgläser (qualitative Analyse), Bechergläser, Rundkolben (Destillation) und Erlenmeyerkolben (Titration). Sie werden in verschiedener Dimensionierung und verschiedenem Nenninhalt hergestellt. (s. Abb. 6).



Zur Dosierung und Volumenmessung von Flüssigkeiten stehen Messzylinder, Pipetten und Büretten zur Verfügung (Abb. 7a, b, c). Messzylinder kommen in solchen

Fällen zum Einsatz, wo es um die Dosierung größerer Flüssigkeitsmengen geht oder an die Genauigkeit der Volumenmessung keine zu hohen Anforderungen gestellt sind. Für analytische Zwecke verwendet man Pipetten und Büretten. Vollpipetten sind auf Auslauf geeichte Gefäße, die eine Dosierung des im Nenninhalt festgelegten Volumens gestatten. Messpipetten weisen eine zusätzliche Graduierung auf und ermöglichen dadurch auch die Abmessung von Volumina unter der Maximalfüllung. Zur Volumenmessung bei maßanalytischen Verfahren dienen Büretten.

Die Ablesung des Flüssigkeitsstandes erleichtert ein senkrechter Streifen aus blauem Glas (Schellbachstreifen). die Ablesung erfolgt etwa 30 Sekunden nach Ablauf des letzten Tropfens aus dem Bürettenhahn an der Einschnürung dieses Streifens. Der geeichte Teil der Bürette muss vor Gebrauch gut entfettet sein, während Hahnküken und Hähne leicht einzufetten sind.

Im folgenden sind die wichtigsten Geräte angegeben, wie sie zur Durchführung der Experimente benötigt werden.

Zur Herstellung von Lösungen bestimmter Konzentrationen (Maßlösungen) dienen Maßkolben mit eingeschlifffenem Stopfen (Bild 7d). Bei der Bereitung solcher Lösungen muß gut umgeschüttelt werden.

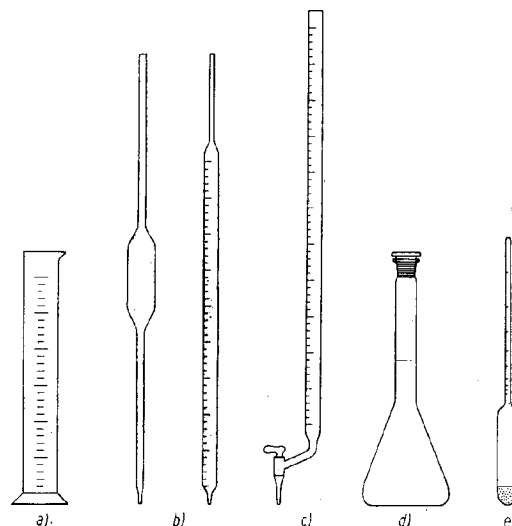


Abb. 7: Meßgefäße

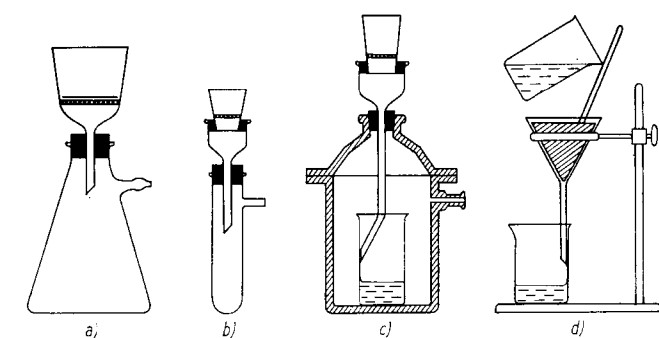


Abb. 8: Geräte zur Filtration

Für Filtrationen kommen neben dem einfachen Trichter (Abb. 8 d) verschiedene Apparaturen zur Vakuumabsaugung zum Einsatz.

.Der

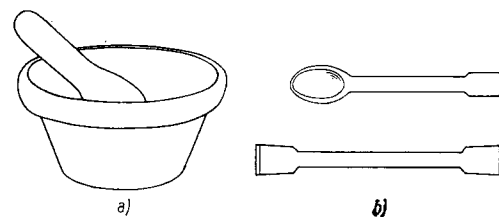


Abb. 9 Mörser

Mörser (Abb. 9) dient zum Zerkleinern, der Exsiccator (Abb. 10) zum Trocknen von Substanzen. Kleine Proben werden im Porzellan- oder Metalltiegel auf Dreifuß und Tondreieck über dem Bunsenbrenner erhitzt. Für Bechergläser oder Erlenmeyerkolben wird ein Keramiknetz untergelegt.

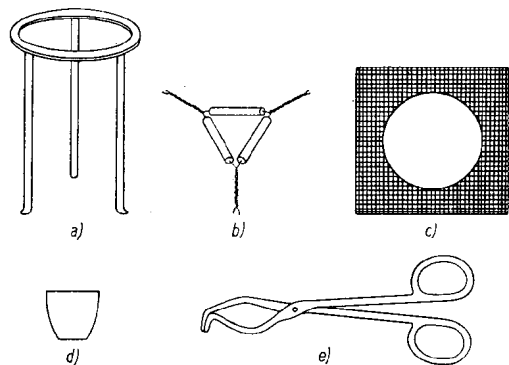


Abb. 11: Erhitzen

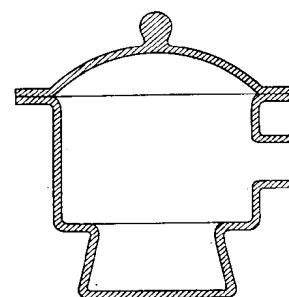


Abb. 10: Exsiccator

Apparaturen für präparative Arbeiten, vor allem in der organischen Chemie, werden aus Schliffgeräten (Abb. 12), zusammengesetzt und an Metallstativen (Abb. 13) befestigt.

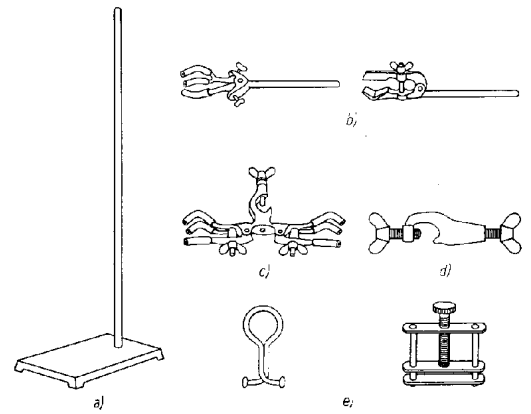


Abb. 13: Stativmaterial

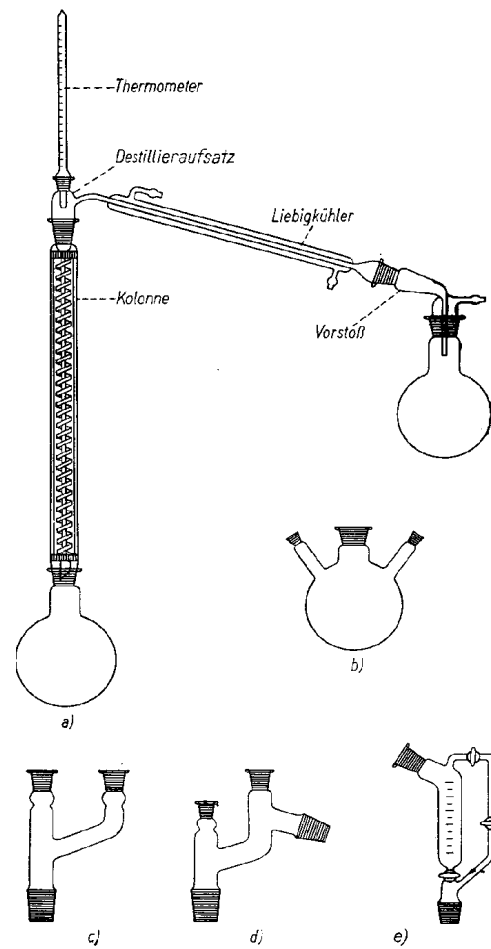


Abb. 12: Schliffgeräte

1. Versuchstag

Einführung in chemische Arbeitsweisen, Übungen mit typischen Laborgeräten

Herstellen von Lösungen und Reagentien

Chemische Reaktionen 1: Ionenreaktion

Analytische Chemie 1: Qualitative Nachweisreaktionen

Lernziele: Die wichtigsten Laborgeräte für präparative und qualitative Arbeiten werden demonstriert. Lösliche und schwerlösliche Stoffe werden durch Lösen und Ausfällen von Salzen gezeigt.

Notieren Sie Ihre Beobachtungen!

Versuch 1. Lösliche und unlösliche Stoffe

1a). Versuchen Sie verschiedene Stoffe in Wasser zu lösen. Verwenden Sie Reagenzgläser 14mm mit ca. 4mL Wasser (ca. 4cm Füllhöhe). geben Sie möglichst wenig (gerade sichtbare Menge, max. 10mg) bzw. einen Tropfen der Stoffe zu.

Wenn sich ein Stoff nicht löst, versuchen Sie es mit Erhitzen der Mischung. Dabei Vorsicht vor Siedeverzug, Reagenzglas mit Klammer halten, schütteln und Öffnung nicht gegen Personen richten!

Anorganische Stoffe:

Kochsalz (NaCl), Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), Calciumoxid (CaO), Zinkoxid (ZnO),

Stellen Sie die Lösungen für Versuch 2 (s.u.) beiseite

Organische Stoffe: Zucker, 1-Pentanol (bzw. Octanol), Paraffin(öl)

Reagenzgläser mit Paraffinöl oder Petroleum separat entsorgen (nicht spülen)

1b) Lösen Sie wenig CaO und ZnO in verdünnter Essigsäure(1:10), **Stellen Sie die Lösungen für Versuch 2 (s.u.) beiseite.**

1c) Untersuchen Sie die Löslichkeit von CaO und ZnO in Natronlauge (NaOH 2M). **Verwenden Sie möglichst kleine Mengen und erhitzen Sie einige Zeit.**

Erklären Sie die unterschiedlichen Beobachtungen!

1d) Verwenden Sie bei den organischen Stoffen je ca. 2mL Ethanol, Aceton bzw. Petroleum als Lösungsmittel. **(Wegen der Brandgefahr nicht über der Flamme erhitzen).**

Geben Sie zu der Ethanol-Paraffinöl-Mischung anschließend noch einige mL Wasser.

Versuch 2. Qualitativer Nachweis durch Fällungsreaktionen

Geben Sie zu den **verdünnten** Lösungen aus Versuch 1 jeweils 1-2 Tropfen bzw. die angegebenen Mengen folgender Reagentien:

NaCl: Silbernitrat 5% (AgNO_3)

CaO (essigsäure Lösung): Ammoniumoxalat ($(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ gesätt.)

ZnO (essigsäure Lösung): Ammoniumoxalat

CuSO₄: a) Ammoniumoxalat

b) BaCl₂ 10%

c) Ammoniak (NH_3 1:10, ca. 2M), zuerst 1 Tropfen, dann 1-2mL

d) NaOH 1M, wie bei c)

erklären Sie den Unterschied zwischen NaOH und NH_3 .

Versuch 3. Nachweis von Ca, Chlorid und Sulfat in einer Bodenprobe

Stellen Sie einen Extrakt einer Bodenprobe (ca. 2g) mit ca. 5mL verd. Essigsäure her. Erhitzen Sie kurz und filtrieren Sie (s. S. 4)

Weisen Sie im Filtrat Ca^{++} als CaC_2O_4 durch Fällung mit Ammoniumoxalat, Sulfat als BaSO_4 durch Fällung mit BaCl₂ und Chlorid als AgCl durch Fällung mit Silbernitrat nach.

Welche Stoffe könnten jeweils die Nachweise stören? Wodurch vermeiden Sie diese Störungen?

Mischbarkeit und Löslichkeit

Grundregel: Ähnliches löst sich in Ähnlichem

| Ionenbindung | | Atombindung | | | Metallbindung |
|------------------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|---------|--------------------------|
| sehr stark polar | stark polar | polar | mittelpolar | unpolar | |
| Beispiele: Al ₂ O ₃ | NaCl | H ₂ O | Alkohol | Iod | Silber |
| löslich in Na ₃ AlF ₆ Kryolith | H ₂ O | Alkohol | H ₂ O | Benzin | Quecksilber (Amalgam) |

Löslichkeit von Salzen in polaren Lösemitteln (z.B. Wasser)

Salze dissoziieren beim Auflösen, d.h. das Ionengitter wird zerlegt. Daher sind Salze löslich, wenn

Solvatisierungsenergie \geq Gitterenergie (abhängig von Anziehungskraft zwischen Ionen)

$$\sim z_1 z_2 / d^2 \quad (z \text{ Ladung der Ionen, } d \text{ Abstand im Gitter})$$

leicht löslich: Große Teilchen, kleine Ladung.

z.B. Alkali-, Ammonium- -Nitrat, -Acetat, -Chlorid, -Bromid, -Iodid
außer Ag-, Tl(I)-, Bleihalogenid

schwer löslich: kleine Teilchen, große Ladung.

z.B. Me²⁺- Me³⁺- -Oxid, -Sulfid, -Hydroxid, -Fluorid, -Carbonat

Ausnahmen deuten auf hohen Anteil von Atombindung

(z.B. AgCl schwerlöslich, obwohl einwertige Ionen))

oder auf Komplexbildung (z.B. CuSO₄ · 5H₂O)

2. Versuchstag:

Chemische Reaktionen 2: Redoxreaktion und Radikalreaktion

Physikalische Chemie 1: Reaktionskinetik

Lernziele: Die beiden verbleibenden Reaktionsmechanismen werden an Beispielen studiert.

Daneben wird die im Vergleich zu Ionenreaktion und Säure-Basen-Reaktion oft sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt.

Versuch 1. Redox-Titration a:

Titrieren Sie 25mL einer 0,1N Jodlösung mit 0,1N Natriumthiosulfat. Wenn die Lösung fast entfärbt ist, geben Sie als Indikator für Jod einige Tropfen Stärkelösung zu (eine Spatelspitze lösliche Stärke wird in 5mL Wasser suspendiert und kurz aufgekocht)

Versuch 2. Redox-Titration b:

Bestimmen Sie den Sauerstoff-Gehalt einer Wasserprobe nach Winkler mit Hilfe des "Wasserlabors" von Merck.

Spülen Sie die Schrägstopfenflasche mehrmals mit der Wasserprobe (frisches Leitungswasser) und füllen Sie die diese dann bis zum Überlaufen. Geben Sie 5Tr. Reagenz 1 (Mangan(II)chlorid) und 5Tr. Reagenz 2 (Natronlauge) zu (beobachten Sie dabei genau, was beim Eintropfen geschieht) und setzen Sie den Stopfen **luftblasenfrei** auf. Mischen Sie durch mehrfaches Kippen der Flasche 1min lang (das eingelegte Fliesenkreuz schwimmt dabei nach oben).

Öffnen Sie die Flasche und geben Sie 10Tr. Reagenz 3 (Schwefelsäure) zu. Mischen Sie erneut, bis der gebildete Niederschlag sich aufgelöst hat.

Fülle Sie jetzt das Messgefäß bis zur unteren Marke (5mL) mit der Lösung und geben Sie 1Tr. Reagenz 4 (Kaliumjodid-Stärke) zu. Die Lösung färbt sich blauschwarz.

Halten Sie die Flasche mit der Titrierlösung (Natriumthiosulfat) senkrecht und ziehen Sie den Kolben der Spritze bis zur Marke zurück. Dadurch wird die Spitze mit der Thiosulfatlösung gefüllt.

Titrieren Sie langsam bis zur vollständigen Entfärbung der Lösung. Die Skala der Titrierspritze ist direkt in mg O₂/L kalibriert.

Versuch 3. "Das blaue Wunder"

Studieren Sie die Oxidation von Dextrose durch Luftsauerstoff.

Lösen Sie in 2 Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen je 5g Dextrose in 100mL Wasser. Als Sauerstoffindikator dient Methylenblau (0,5mL einer 0,1% Lösung in Wasser).

Geben Sie in eines der Gefäße 100mL 2M NaOH. Beobachten Sie den Reaktionsverlauf. Schütteln Sie das farblose Gefäß kräftig. Wo verschwindet die Färbung zuerst?

Versuch 4. Radikalreaktion

Geben Sie zu ca. 20mL Toluol in einem Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen unter dem Abzug einige Tropfen Brom (Vorsicht!).

Beobachten Sie die Reaktion zunächst im gedämpften Licht, dann unter einer Halogenlampe.

Weisen Sie den entstehenden Bromwasserstoff mit feuchtem pH-Papier nach.

Extrahieren Sie nach der Entfärbung das HBr mit Wasser und prüfen Sie vorsichtig den Geruch.

Fragen:

1. Diskutieren Sie mögliche Ursachen für das unterschiedliche Verhalten von Mn in saurer und alkalischer Lösung
2. Warum wird das Mn(III)-Salz nicht direkt mit Thiosulfat titriert?
3. Welche Rolle spielt die Natronlauge in Versuch 3?
4. Zerlegen Sie den gesamten Vorgang in charakteristische Teilschritte. Welches ist unter den wechselnden Versuchsbedingungen jeweils der geschwindigkeitsbestimmende Schritt?
5. Was deutet bei der Reaktion in Versuch 5 auf eine Radikalreaktion?

Sauerstoffgehalt

Sauerstoff ist für das Leben der tierischen und pflanzlichen Organismen im Wasser unerlässlich. Eine biochemische (biologische) Selbstreinigung, d.h. ein Abbau organischer Stoffe durch Mikroorganismen ist nur mit Hilfe von Sauerstoff möglich. In das Wasser gelangt Sauerstoff vor allem aus der Luft, über die Wasseroberfläche (abhängig von Bewegung und Größe der Wasseroberfläche). Verbraucht wird der Sauerstoff durch die Atmung der meisten im Wasser lebenden Organismen.

Der Sättigungswert des Sauerstoffs hängt von der Temperatur des Wassers ab. Es gelten für einen Druck von 1bar Luft folgende Konzentrationen:

O₂- Sättigung bei 760Torr

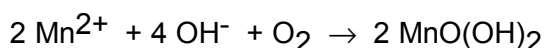
| t [°C] | O ₂ mg/L | t [°C] | O ₂ mg/L | t [°C] | O ₂ mg/L | t [°C] | O ₂ mg/L |
|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|
| 0 | 14,62 | 10 | 11,33 | 20 | 9,17 | 30 | 7,63 |
| 4 | 13,13 | 15 | 10,15 | 26 | 8,22 | 36 | 7,00 |

Bestimmungsmethode: chemisch nach Winkler

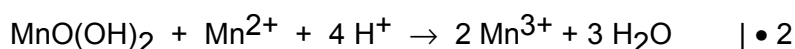
Die Bestimmung des Sauerstoffgehalts beruht auf mehreren aufeinanderfolgenden Redox-Reaktionen. Sie ist ein gutes Beispiel für die häufig erforderliche Fixierung eines Analyten. Zweck dieser komplizierten Folge ist:

- Die Umsetzung soll rasch und vollständig sein. Das Gleichgewicht jeder der verwendeten Teilreaktionen muss also weit auf der rechten Seite liegen.
- Die Bestimmung soll möglichst spezifisch für Sauerstoff sein, d.h. andere Oxidationsmittel sollen weitgehend unwirksam sein
- Die Bestimmung darf nicht durch den Luftsauerstoff gestört werden. Trotzdem soll sie rel. einfach durchführbar sein

1. Der im Wasser gelöste Sauerstoff wird dadurch "fixiert", dass er Mn(II) zu Mn(IV) oxidiert, das im alkalischen Medium als Manganoxidhydrat ausfällt:

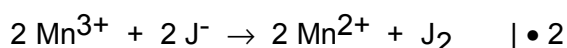


2. Der Niederschlag geht mit starken Säuren in Form von Mn(III)-Ionen in Lösung:

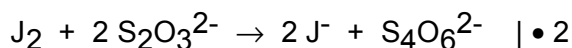


Bis zu diesem Zeitpunkt wurde die Bestimmung in einem gegen Luftsauerstoff abgeschlossenen Gefäß durchgeführt ("Winkler-Flasche mit Schrägstopfen, blasenfrei gefüllt). Jetzt ist die Lösung nicht mehr sauerstoffempfindlich und kann gelagert bzw. offen weiterverarbeitet werden.

3. Mn(III) reagiert mit Jodid-Ionen zu elementarem Jod, das mit Stärke eine intensiv blaue Einschlußverbindung bildet (Indikator-Reaktion).



4. Das Jod wird mit Thiosulfat titriert:



5. Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn die bei Zugabe der Stärkelösung aufgetretene Blauviolett färbung verschwunden ist.

1mol Thiosulfat entspricht 1/4mol O₂ = 8g (= 1Grammäquivalent).

3. Versuchstag

Chemische Reaktionen 3: Säure-Basen Reaktion und Nucleophile Reaktion

Analytische Chemie 2: Titration

Physikalische Chemie 2: Gasgesetze

Lernziele: Geräte für quantitative Arbeiten werden demonstriert. Eine Maßlösung wird hergestellt.

Zur Titerstellung wird eine Titration mit Ursubstanz durchgeführt. Eine unbekannte Probe wird auf Säure- bzw. Basengehalt untersucht.

Am Beispiel der Kohlensäure werden Nucleophile Reaktion und Säure-Basen-Gleichgewicht studiert

Vorbereitung:

Benutzung der **Kolbenpipetten** (Spitze mit Kolben vorne auf die Pipette aufgesteckt): Stempel vorsichtig bis zum Anschlag durchdrücken. Spitze in Probe eintauchen und Stempel **langsam** zurücknehmen. Vor der Messung von Proben die Pipette an der Waage mit dest. Wasser überprüfen (geforderte Genauigkeit +/-2%, Dichte von Wasser $\approx 1\text{g/mL}$)

Benutzung der Kolbenhubpipetten (Luftpolster zwischen Probe in der abnehmbaren Spitze und Kolben im Inneren des Schaftes): Diese haben zwei Druckpunkte. Zwischen dem oberen Anschlag und dem 1. Druckpunkt wird das kalibrierte Volumen verdrängt. Ein Reservevolumen bis zum 2. Druckpunkt hilft, den letzten Tropfen aus der Spitze zu entfernen.

Druckknopf bis zum 1. Druckpunkt niederdrücken. Spitze in Probe eintauchen und Druckknopf langsam zurücknehmen, damit keine Probe ins Innere des Schaftes spritzt. Spitze an die Wandung des Zielgefäßes anlegen und Druckknopf ganz (bis zum Anschlag) durchdrücken.

Pipetten immer mit der Spitze nach unten halten, damit keine Reagenzien in den Schaft zurücklaufen können.

Kalibrierung des pH-Meters:

Spülen Sie die Glaselektrode sorgfältig mit dest. Wasser und Tauchen Sie diese ca. 2cm tief in die neutrale Pufferlösung (pH 7 bzw. 6,82). Stellen Sie am pH-Meter die Raumtemperatur ein (z.B. 20°C) und warten Sie unter leichter Bewegung der Elektrode bis zur Stabilisierung des angezeigten Wertes. Stellen Sie mit dem Knopf „ ΔpH “ den Sollwert +/- 0,01 ein.

Spülen Sie wieder sorgfältig und wiederholen Sie die die Prozedur mit Puffer pH 4 (oder 1). Korrigieren Sie den Sollwert diesmal mit dem Drehknopf „ $\Delta\text{U}/\Delta\text{pH}$ “. Nach Abspülen der Elektrode ist das Gerät zur Messung bereit.

Versuch 1: pH-Werte von Säuren und Laugen - Konzentrationsabhängigkeit des pH-Wertes

Setzen Sie Verdünnungsreihen im Verhältnis 1:10 (1+9) an. Geben Sie dazu für jede Reihe in ein Reagenzglas mit Schraubverschluss 10mL der Ausgangslösungen (Salzsäure 1mol/L (1M), Schwefelsäure 1M, Essigsäure 1+9 (ca. 1,6M), Natronlauge 1M, Ammoniak 1+9 (ca. 1,3M)). Für jede Reihe pipettieren Sie in 3 weitere Reagenzgläser je 9mL dest. Wasser. Geben Sie dann 1mL der Ausgangslösung in das 1. Glas und mischen. Dies geschieht am einfachsten, indem man mit der 1mL-Pipette die verdünnte Lösung ansaugt, die Pipette zurückzieht und die Probe durch schnelles Herunterdrücken des Druckknopfes in das Reagenzglas spritzt. Nach 10-15 facher Wiederholung ist die Probe hinreichend gemischt und gleichzeitig die Pipettenspitze gespült, so dass jetzt die nächste Verdünnungsstufe hergestellt werden kann, indem wieder 1mL Lösung in das nächste Glas mit 9mL Wasser pipettiert und gemischt wird. Von dieser Mischung geben Sie 1mL in das 2. Glas usw. Messen Sie die pH-Werte der Ausgangslösung und der 3 Verdünnungen. Dazu die pH-Elektrode vorsichtig in die Reagenzgläser eintauchen und bis zur Konstanz der Messwerte leicht auf und ab bewegen. Überlaufen der Lösung vermeiden (ggf. sofort aufwischen!). Beginnen Sie mit den Säuren mit der jeweils höchsten Konzentration und spülen Sie nach jeder Messung die Elektrode ab.

Versuch 2.: Pufferlösung

Mischen Sie 10mL 10% Essigsäure in einem Becherglas 25mL mit 8mL 1M Natronlauge. Setzen Sie auch davon eine Verdünnungsreihe an (wie in Versuch 1) und messen Sie die pH-Werte.

Versuch 3. Herstellung einer Maßlösung

Verdünnen Sie 25mL Salzsäure der Konzentration $w = 32\%$ ($C = 10,17\text{mol/L}$) mit dest. Wasser auf 250mL. Die Säure hat jetzt eine Konzentration von ca. 1mol/L (1M.)

Versuch 4. Einstellung des Titers (exakte Konzentration)

Titrieren Sie auf dem Magnetrührer mit 1M HCl eine Probe von Natriumhydroxid (20mL 1M NaOH). Füllen Sie die Bürette (50mL) mit Hilfe eines Trichters und lassen Sie überschüssige Flüssigkeit in ein Abfallgefäß fließen, bis der untere Flüssigkeitsspiegel („Meniskus“) bzw. der blauen Pfeil auf „0“ steht. Verwenden Sie ein Becherglas 250mL (hohe Form) und befestigen Sie die pH-Elektrode am Stativ, so dass die Spitze ca. 1cm über dem Gefäßboden steht und der Magnetrührstab nicht anschlägt. Geben Sie Wasser zu, bis die Elektrode ca. 1,5cm tief eintaucht. Positionieren Sie die Bürette so, dass die zugegebene Säure weder an die Elektrode noch an die Gefäßwand tropft.

Geben Sie als Indikator zuerst Phenolphthalein, nach Entfärbung Methylorange zu. Messen Sie parallel dazu den pH-Wert mit dem pH-Meter.

Zu Beginn der Titration sollten die Messpunkte im Abstand von ca. 2mL liegen. Ab 18mL kleinere Volumenschritte, in der Nähe des Äquivalenzpunktes (ca. 20mL Säurelösung) tropfenweise Zugabe. Der Äquivalenzpunkt liegt bei pH 4, da kleine Mengen von Natriumcarbonat (aus $\text{NaOH} + \text{CO}_2$) wie NaOH als Base reagieren. Die Abweichung des Titers (Konzentration) vom Sollwert (1M) wird durch einen Korrekturfaktor berücksichtigt. Dieser wird auf der Säureflasche notiert.

Versuch 5. Konzentrationsbestimmung mit „Urtitersubstanz“:

Titrieren Sie (wie in Versuch 4) 1,001 g trockenes CaCO_3 (10,0mmol) gegen Phenolphthalein und Methylorange. Messen Sie auch hier parallel mit dem pH-Meter. Geben Sie **langsam** 1M HCl zu (2-3 Tropfen/s). Warten Sie jeweils nach Säurezugabe, bis sich die Anzeige stabilisiert hat (ca. 2min). Zu Beginn und am Ende der Titration die Säure in kleinen Schritten zugeben (0,1-0,2mL), von ca. 1mL-19mL in 2mL-Schritten.

Der Äquivalenzpunkt liegt am Wendepunkt in der Nähe von pH 4.

Versuch 6. Bestimmung des molaren Volumens von Gasen

Um das Molvolumen eines Gases zu bestimmen (und damit der allgemeinen Gaskonstante R) wird ein abgemessenes Volumen Kohlendioxid von bekannter Temperatur und bekanntem Druck (beide gemessen) durch Reaktion mit einem Überschuss an NaOH in Natriumcarbonat umgewandelt und dieses mit Salzsäure titriert.

Bestimmen Sie das Volumen einer Gaspipette, indem Sie diese wiegen, mit Wasser füllen und nochmals wiegen. Die Gewichts Differenz wird in Volumen umgerechnet.

Füllen Sie die Gaspipette nun vollständig mit Kohlendioxid aus der Gasflasche, indem Sie das Wasser mit dem Gas herausdrücken. Notieren Sie Temperatur und Luftdruck.

Füllen Sie eine Pipette von geeignetem Volumen (vorher abschätzen) mit 1M NaOH und verbinden Sie diese über einen Siliconschlauch mit dem oberen Anschluß der Gaspipette. Durch den Überdruck gelangt zunächst eine kleine Menge NaOH in die Gaspipette und reagiert dort mit CO_2 , Durch den entstehenden Unterdruck wird dann die restliche NaOH-Lösung eingezogen.

Durch kräftiges Schütteln wird das CO_2 vollständig in Lösung gebracht. Titrieren Sie den Überschuss an NaOH **langsam** gegen Phenolphthalein und Methylorange wie in Versuch 4 und 5. Messen Sie dabei ständig den pH-Wert. Titrieren Sie langsamer, wenn sich der pH-Wert schneller ändert. Schätzen Sie vorher die Lage der Äquivalenzpunkte ab.

Versuch 7. Zersetzung von Kohlensäure

Füllen Sie vorsichtig ein Becherglas zur Hälfte mit gekühltem Sprudel. Geben Sie dann etwas Zigarettenasche oder Sirup zu.

4. Versuchstag

Elektrochemie 1: Faradaysche Gesetze

Analytische Chemie 3: Coulometrie

Lernziele: Elektrochemische Grundvorgänge werden an einfachen elektrochemischen Zellen untersucht.

Die Zusammenhänge zwischen Ladung und Stoffmenge sowie deren analytische Anwendung werden demonstriert.

Versuch 1. Leitfähigkeitsmessung

Messen Sie mit dem Konduktometer die Leitfähigkeit von **dest. Wasser** sowie von Kochsalz-Lösungen der Konzentration **0,001g/L, 0,01g/L, 0,1g/L und 1g/L**. Tragen Sie die **Nettoleitfähigkeit** im **doppelt-logarithmischen** Maßstab gegen die Konzentration auf.

Bestimmen Sie über die Leitfähigkeit den Salzgehalt von Leitungswasser, **gerechnet als NaCl**.

Versuch 2. Elektrolyse von AgNO_3 und CuSO_4 -Lösungen in Serie.

Schalten Sie zwei Zellen in Serie. Füllen Sie eine mit **5% AgNO_3** -, die andere mit **1M CuSO_4** -Lösung.

Wiegen Sie zwei Kohlestifte (mit angeschraubtem Kontaktring) **auf 1mg genau** und setzen Sie diese als Kathoden ein. Als Anoden werden bei AgNO_3 ebenfalls Kohle, bei CuSO_4 Kupfer verwendet.

Elektrolysieren Sie über einen Vorwiderstand (um die Einstellung eines konstanten Stroms zu erleichtern) für **965s** (16min 5s) mit genau **0,1A** unter mäßigem Rühren.

Spülen Sie die Elektroden **vorsichtig** ab (das abgeschiedene Silber haftet nur schwach), trocknen Sie diese bei **80°C** und bestimmen Sie die abgeschiedenen Metallmengen durch eine 2. Wägung (auf **1mg** genau).

Versuch 3. Coulometrische Titration von Chlorid

Eine Anordnung aus **Graphit-Kathode** und **Silber-Anode** taucht in eine Lösung von **40mL 0,1 M H_2SO_4** in einem **50mL**-Becherglas mit Rührer. An diese Elektroden wird eine **Konstantstromquelle** angeschlossen.

Zur Messung der Ag^+ - bzw. Cl^- -Konzentration wird eine chloridierte Ag-Elektrode mit Glaselektrode als Bezugslektrode eingesetzt und das Potential nach Verstärkung über ein pH-Meter am Schreiber aufgezeichnet.

Positionieren Sie die Meßelktrode so, dass sie vom Arbeitsstrom nicht beeinflusst wird.

Titrieren Sie zunächst den Blindwert durch Einschalten der Stromquelle auf **5mA**. Geben Sie anschließend **100µl 0,1M NaCl**-Lösung zu und titrieren Sie erneut. Wiederholen Sie die Titration mit anderen Cl^- -Mengen.

Aufgabe: Formulieren Sie die Elektrodenreaktionen in den Versuchen 1 - 3

Elektrochemie 2: Elektrodenpotentiale

Analytische Chemie 4: Potentiometrie

Lernziele: Elektrochemische Spannungsreihe und Nernstsche Gleichung werden vorgeführt und zur Messung von Stoffmengen eingesetzt.

Versuch 1. Spannungsreihe der Elemente

Zwischen die beiden Hälften des Zellenblocks aus Kunststoff wird Papier als Diaphragma eingesetzt und der Block verschraubt.

Bestimmen Sie die Potentiale folgender elektrochemischer Zellen:

- (a) $\text{Ag} / 0,1\text{M AgNO}_3 // 0,1\text{M ZnSO}_4/\text{Zn}$
(b) $\text{Ag} / 0,1\text{M AgNO}_3 // 0,1\text{M FeSO}_4/\text{Fe}$
(c) $\text{Ag} / 0,1\text{M AgNO}_3 // 0,1\text{M PbNO}_3/\text{Pb}$
(d) $\text{Ag} / 0,1\text{M AgNO}_3 // 0,1\text{M CuSO}_4/\text{Cu}$

Füllen Sie zunächst die vordere Vertiefung mit **10mL (2 x 5mL)** der Zinksulfatlösung. Geben Sie dann mit einer **zweiten** Pipettenspitze **10mL Silbernitratlösung** in die hintere Bohrung. Setzen Sie in die Zinksalzlösung ein mit feinem Schmirgelpapier gereinigtes Zinkblech, in die Silbersalzlösung ein Silberblech (Reinigung nicht erforderlich) ein und messen Sie die Spannung. **Ziehen Sie dann zunächst die Silbersalzlösung ab** (wird für den nächsten Versuch wiederverwendet) und dann die Zinksalzlösung (verwerfen).

Setzen Sie eine Lösung von **Ammoniumeisen(II)sulfat (5mmol in 50mL)** an und führen Sie die Messung analog zur Zelle (a) durch. Messen Sie über **10min**. Warum zeigt der Messwert eine deutliche Drift ?

Führen Sie entsprechende Messungen mit **Bleinitrat (giftig! Abfälle sammeln!)** und **Kupfersulfat** durch.

Versuch 2. Konzentrationsabhängigkeit der Potentiale (1)

Bestimmen Sie analog zu Versuch 1 die Potentiale der **Ag/Ag⁺**-Elektrode gegenüber der Elektrode **Cu²⁺/1M CuSO₄** bei **Ag⁺**-Konzentrationen von **0,00001M, 0,001M, 0,01M, 0,1M**. Setzen Sie dafür wie in Versuchstag 2 Versuch 1 eine Verdünnungsreihe an (**9mL Wasser+1mL** der konzentrierten Lösung). Geben Sie in jedes Reagenzglas noch **0,1mL 0,1M HNO₃**. Beginnen Sie mit der höchsten Konzentration und spülen Sie zwischen 2 Messungen 1x mit dest. Wasser. Die Kupfer-Elektrode kann unverändert für alle Messungen verwendet werden.

Versuch 3. Konzentrationsabhängigkeit der Potentiale (2)

Bestimmen Sie analog zu Versuch 2 die Potentiale der **Ag/AgCl**-Elektrode gegenüber der Elektrode **Cu²⁺/1M CuSO₄** bei Cl⁻-Konzentrationen von **10⁻⁵M bis 1M** (Zehnerstufen)

1. Warum wird in Versuch 1 nicht mit Konzentrationen von 1M gearbeitet ?
2. Erklären Sie die Abweichungen von der Theorie bei den Versuchen 2 und 3
3. In welcher Größenordnung liegt nach Versuch 3 das Löslichkeitsprodukt von AgCl ?

5. Versuchstag: Korrosion und Korrosionsschutz

Lernziele: Materialzerstörung und Schutzmaßnahmen werden an einfachen Versuchen erklärt. Dabei wird vor allem die elektrochemische Korrosion der Metalle berücksichtigt.

Versuch 1: Herstellung eines Korrosionselementes

Stellen Sie eine Lösung her von 5g NaCl, 0,5g $K_3[Fe(CN)_6]$ (Indikator auf Fe^{2+}) und 2mL Phenolphthalein-Lösung (Indikator für OH^-) in 250mL Wasser (Teile der Lösung werden für die Versuche 2 u. 3 verwendet).

Die Glaswanne wird etwa 2 cm hoch mit der Lösung gefüllt. Zwei gleich große, mit Schmirgelpapier gereinigte und Bleche aus Eisen und Kupfer werden in die seitlichen Rillen eingestzt. Über das Amperemeter werden die beiden Bleche verbunden und der Strom gemessen. Beobachten Sie die Verfärbung der Lösung in der Umgebung der Bleche.

Verändern Sie den Abstand der Bleche und beurteilen Sie den Einfluss auf den Stromfluss.

Stellen Sie das Eisenblech um 90° gedreht an eine Seite, so dass nur noch die halbe Fläche eintaucht (drücken Sie das Bleich in eine seitliche Rille, so dass es senkrecht stehen bleibt). Verfahren Sie in gleicher Weise mit dem Kupferblech. Warten Sie jeweils einige Minuten, bis sich die Anzeige stabilisiert hat.

Die Wanne wird mit frischer Elektrolyt/Indikatorlösung gefüllt und neben Eisen und Kupfer noch ein Zinkblech eingebracht. Verbinden Sie dieses zuerst mit dem Eisenblech, später mit dem Kupferblech und messen Sie jeweils den Strom (Polarität beachten. Welche Verfärbungen sehen Sie jetzt?).

Versuch 2: Korrosion unter einem Salzwassertropfen

Ein Eisenblech wird mit Schmirgelpapier gereinigt und blasenfrei ein möglichst runder Tropfen (ca. 1cm \varnothing) der Lösung aus Versuch 1 aufgebracht. Versuchslaufzeit: ca. 30 Minuten. Mit der Lupe werden die Veränderungen auf der Metalloberfläche beobachtet.

Versuch 3.: Korrosion von Eisen mit unterschiedlichen Oberflächen

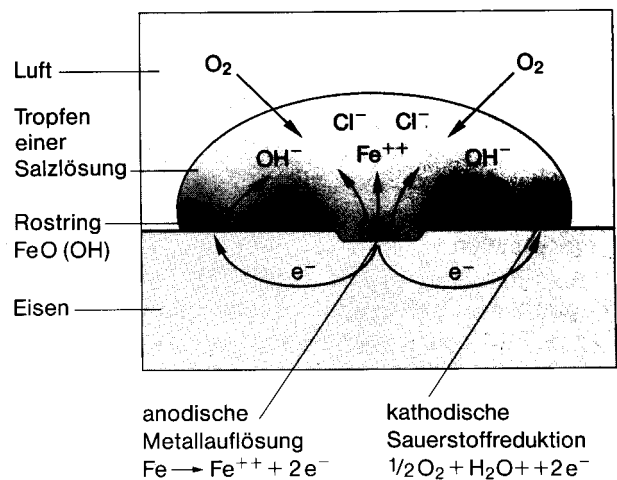
Man versetzt in einem Erlenmeyerkolben 0,3g Agar mit 30mL der Lösung aus Versuch 1, und erhitzt unter langsamem Erwärmen bis zum Sieden. Die etwas abgekühlte Lösung wird in eine Petrischale gegossen, wo sie zu einem Gel erstarrt. (Erlenmeyerkolben sofort mehrmals mit heißem Wasser ausspülen).

Ein Eisennagel wird nur an den beiden Enden mit Schmirgelpapier blankgerieben, der zweite wird an der Spitze in einer Flamme erhitzt, dass er eine sichtbare bläuliche Oxidschicht erhält, und der dritte Nagel wird in der Mitte mit einigen Wicklungen blanken Kupferdrahtes versehen. Die so präparierten Nägel werden nach Abkühlung in die gefüllte Petrischale gelegt und vorsichtig einige mm tief in das Gel eingedrückt.

Versuch 4.: Verhalten von reinem und technischem Zink in saurer Lösung

Kleine Stücke von Reinzink und technischem Zink werden in je eine Petrischale gelegt und mit 1M Schwefelsäure ca. 0,5 cm hoch überdeckt. Die Wasserstoffentwicklung wird mit einer Lupe betrachtet (!!! VORSICHT - SCHUTZBRILLE TRAGEN!!!).

Dann wird das Reinzink zusätzlich noch mit einem Kupferdraht berührt und Ort und Intensität der Gasentwicklung beobachtet..



Versuch 5: Korrosion von Aluminium durch Kupfer

In eine Petrischale wird ein Stück Aluminiumfolie gelegt, auf die ein Kupferrohr gestellt wird. Mit einer Pipette werden einige Tropfen eine Natronlauge ($w = 0,4\%$) an die Berührungsstelle der beiden Metalle sowie an eine andere, freie Stelle der Alufolie gebracht..

Versuch 6.: Wirkung von Inhibitoren auf die Korrosion von Eisen

Inhibitoren: Hexamethylentetramin (Urotropin), Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumnitrit, Vitamin C (Ascorbinsäure)

Stellen Sie 100 mL 10%ige NaCl-Lösung her. Pipettieren Sie je 5mL in kleine Petrischalen und geben Sie in 4 davon je eine Spatelspitze eines der Inhibitoren. Eine 5. bleibt als Kontrolle.

Nach Auflösung der Feststoffe wird in jede der Petrischalen ein passendes Filterpapier gelegt und überschüssige Lösung abgegossen. Auf die getränkten Filterpapiere wird etwas Eisenpulver gestreut. Die Petrischalen werden mit den Deckeln verschlossen. Beurteilen Sie die Verfärbung („Rost“) nach 1h und nach 1Tag.

6. Versuchstag: Instrumentelle Analytik

Analytische Chemie 5: Spektroskopie und Chromatographie

Lernziele: Diese beiden grundlegenden Techniken werden an Beispielen demonstriert.

Aufnahme eines Spektrums, photometrische Bestimmung und chromatographische Trennung werden gezeigt.

Absorptionsspektrum und Farbe von Molekülen

Die Farbe eines Moleküls in Lösung hängt von der Wellenlänge des absorbierten Lichts ab. Wenn eine Probenlösung einer organischen Verbindung oder eines anorganischen Ions weißem Licht (polychromatischem Licht, Licht aller Farben) ausgesetzt wird, so werden bestimmte Wellenlängen absorbiert, die übrigen erreichen das Auge. Welche Farbe das Auge wahrnimmt, hängt nur von den transmittierten (nicht absorbierten) Wellenlängen ab. Einfacher gesagt: der Beobachter sieht die Komplementärfarbe(n) der absorbierten Farbe(n).

Wenn mehr als eine Farbe durchgelassen wird, bestimmt die jeweilige Empfindlichkeit des Auges, welche Farbe oder welche Farben wahrgenommen werden. Gelb, grün oder gelb-grün werden immer wahrgenommen, da das Auge für diese Farben sehr empfindlich ist. Werden gelb, grün oder gelb-grün absorbiert, so können andere Farben wahrgenommen werden. So transmittiert z.B. die Karotin-Lösung (vgl. Bild 1) nur orange und rot, erscheint) jedoch orange, weil das Auge viel stärker auf orange als auf rot anspricht. Die Lösung sieht nicht gelb, grün oder gelb-grün aus, da sie diese Farben absorbiert (und somit nicht durchlässt).

Absorptionsspektren

Bei der photometrischen Analyse wird die Probenlösung idealerweise mit monochromatischem Licht - das ist Licht einer einzigen Wellenlänge - (in der Praxis: mit Licht eines schmalen Wellenlängenbereiches von wenigen nm) bestrahlt, und die Absorption bei jeder der verschiedenen Wellenlängen wird gemessen. Durch Auftragen der Absorption, der prozentualen Transparenz (**Transmission**) oder der **Extinktion (Absorbanz, engl. Absorbance)** gegen die Wellenlänge erhält man ein **Spektrum**. Für die Messungen wird ein sogenanntes Spektralphotometer verwendet.

Die Absorptionsspektren von zwei Verbindungen, die sichtbares Licht absorbieren, sind in Bild 2 dargestellt. Eine wichtige Anwendung von Absorptionsspektren besteht in der Auswahl einer für die quantitative Analyse geeigneten Wellenlänge. Im allgemeinen wählt man diese Wellenlänge in einem Bereich, in dem die zu bestimmende Substanz selbst stark absorbiert und die Absorption anderer Verbindungen vernachlässigbar ist. Bei einer jeden Wellenlänge eines Spektrums wird die Extinktion einer Lösung von zwei Faktoren bestimmt. Zum einen ist dies die Konzentration der absorbierenden Substanz in Lösung - je höher die Konzentration, desto größer die Extinktion. (Einige chemische Verbindungen absorbieren bei gleicher Stoffmengenkonzentration mehr Licht als andere; dies bedeutet eine für jede einzelne Verbindung charakteristische Proportionalität zwischen Extinktion und Konzentration.) Der andere Faktor ist die Dicke der absorbierenden Schicht - je dicker die absorbierende Schicht (je länger der Strahlengang durch die Lösung), um so größer ist die Extinktion.

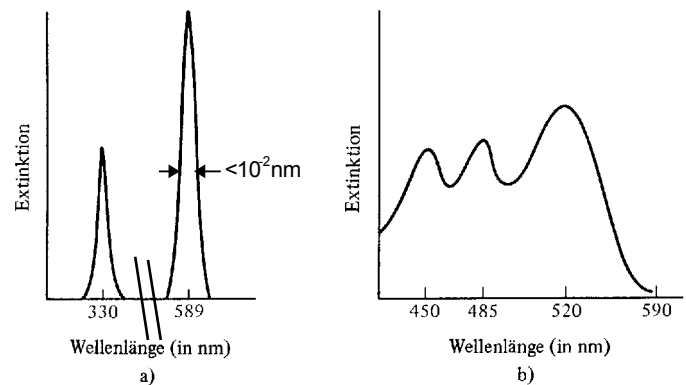
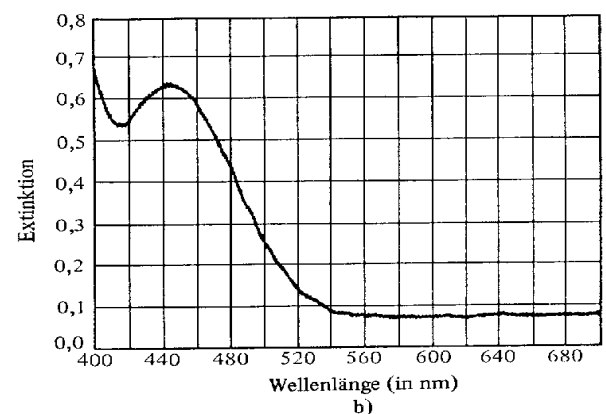
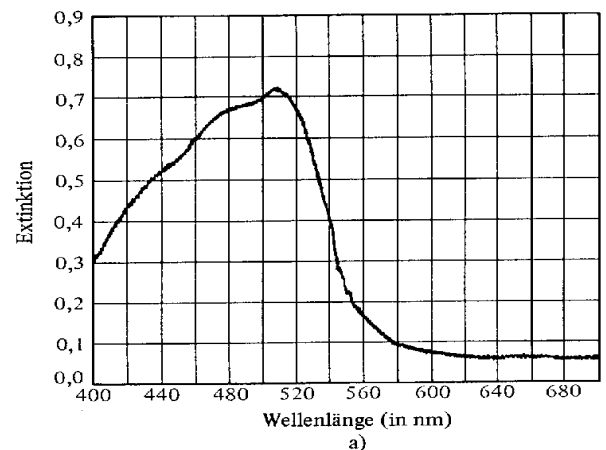


Bild 1: Lichtabsorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts.

- a) Idealisierendes Absorptionsspektrum von isolierten Natrium-Atomen: Zwei verschiedene Elektronenübergänge führen zu zwei Peaks. (x-Achse stark gedehnt)
- b) Absorptionsbanden eines Moleküls: β -Carotin, $C_{40}H_{56}$ (Farbpigment der Karotte).



Das Lambert-Beersche Gesetz

Aus der Diskussion im vorangegangenen Abschnitt kann intuitiv entnommen werden, dass die Menge des durch eine Spezies in Lösung absorbierten Lichtes von der Anzahl der Ionen oder Moleküle dieser Spezies im Strahlengang des Photonenstrahls abhängt. Hieraus folgt, dass mehr Licht absorbiert wird, wenn die Konzentration der absorbierenden Spezies steigt. Analog werden um so mehr Photonen absorbiert, je länger der Lichtweg des Photonenstrahls durch die Lösung ist. Der dritte Faktor, der die Menge des absorbierten Lichts bestimmt, ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon absorbiert wird und einen Elektronenübergang in einer chemischen Verbindung verursacht. Verschiedene chemische Verbindungen haben unterschiedliche Wahrscheinlichkeiten für Elektronenübergänge; die Verbindung mit der höchsten Wahrscheinlichkeit absorbiert mehr Licht als andere Verbindungen bei der gleichen Konzentration.

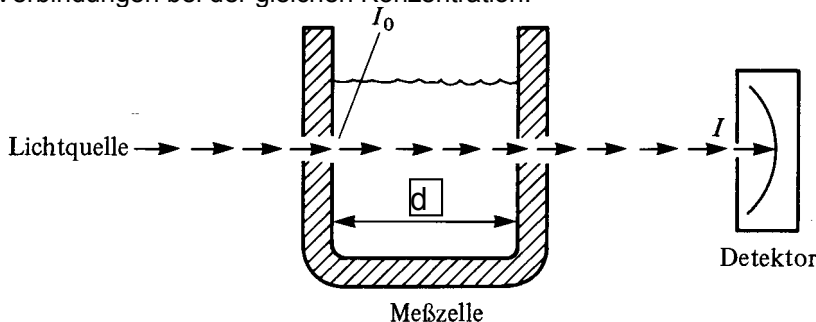


Bild 3: Schema einer Messzelle mit einer Lösung, die Photonen (hf) absorbiert. I_0 = Intensität der einfallenden Strahlung, I = vom Detektor gemessene Intensität, d = innerer Durchmesser der Messzelle, Weglänge des Strahls durch die Probenlösung (meist in cm angegeben). (Reflektion von Photonen an den Wänden der Messzelle ist nicht berücksichtigt.)

Um diese Aussagen in mathematischer Form auszudrücken, wollen wir einen Photonenstrahl einer einzigen Wellenlänge betrachten, der eine Lösung durchläuft. Wir wollen die Anzahl der die Zelle pro Sekunde passierenden Photonen als I_0 bezeichnen, die Intensität des Lichtstrahls vor der Probe (einfallende Lichtintensität). Eine bestimmte Anzahl von Photonen wird absorbiert und eine dadurch festgelegte Anzahl passiert die Zelle und fällt auf den Detektor. Die Anzahl der pro Sekunde auf den Detektor auftretenden Photonen wollen wir mit I_P bezeichnen; sie steht für die transmittierte Strahlungsintensität, für die Intensität hinter dem Absorber.

Transmission, prozentuale Transmission und Extinktion

Wir definieren die *Transparenz* bzw. *Transmission* (Durchlässigkeit)

$$(1) \quad T = I_P / I_0 \quad \text{bzw.} \quad \%T = 100 \cdot T$$

Die zugehörige (negative) logarithmische Größe (Exponentialwert) bezeichnet man als *Extinktion* oder Absorbanz (engl. *Absorbance*):

$$(2) \quad E = -\lg T \quad \text{bzw.} \quad E = 2 - \lg(\%T)$$

Welche Wertebereiche können Extinktion und Transmission nun annehmen? Wenn eine Lösung praktisch kein Licht absorbiert, wird $I_P = I_0$ und somit [mit Gl. (1)] $T = 1$ bzw. $\%T = 100$. Bei einer stark absorbierenden Lösung dagegen ist $I_P = 0$, folglich ist die Transparenz und auch die prozentuale Durchlässigkeit praktisch gleich 0. Damit reicht T von 0 bis 1 und $\%T$ von 0 bis 100. Die gleiche Betrachtung zeigt, dass die Extinktion von 0 bis unendlich reicht, obwohl in der Praxis eine Extinktion größer als 2 oder 3 nur mit Schwierigkeiten und geringer Genauigkeit und Präzision gemessen werden kann.

Auf einem Spektralphotometer mit analoger Skala ist die Transmissionsskala linear und die Extinktionsskala logarithmisch angeordnet.

Das Grundgesetz der Spektralphotometrie, bekannt als das *Lambert-Beersche Gesetz*, kann nun angegeben werden:

$$(3) \quad E = a \cdot c \cdot d$$

In dieser Gleichung ist a der Extinktionskoeffizient, eine für jede chemische Verbindung bei einer bestimmten Wellenlänge charakteristische Konstante; d ist die Weglänge des Lichtes durch die Lösung in cm (Bild 3); und c ist die Konzentration an absorbierender Spezies in der Lösung. Der Extinktionskoeffizient a ist charakteristisch für eine bestimmte absorbierende Spezies bei einer bestimmten Wellenlänge; er verändert sich, wenn die Wellenlänge verändert wird. Mit anderen Worten, das Lambert-Beersche Gesetz kann nur auf *monochromatische* Strahlung angewendet werden. Der numerische Wert des Extinktionskoeffizienten hängt von den Einheiten ab, in denen die Konzentration der absorbierten Lösung angegeben ist.

Die Konzentration kann als Massenanteil in parts per million (ppm), als Massenkonzentration in Milligramm pro Liter oder auch als Stoffmengenkonzentration c , z.B. in mol/l, eingesetzt.

Man erhält also eine Gerade mit positiver Steigung, wenn man den negativen Logarithmus der Transmission gegen die Stoffmengenkonzentration aufträgt.

Der molare dekadische Extinktionskoeffizient

Gibt man die Konzentration der Lösung als Stoffmengenkonzentration (mol/l) an, so wird das Lambert-Beersche Gesetz in der Form

$$(3a) \quad E(\lambda) = \epsilon(\lambda) \cdot c \cdot d$$

geschrieben, wobei ϵ der molare dekadische Extinktionskoeffizient ist. Dieser ist wie a charakteristisch für eine bestimmte chemische Spezies bei einer vorgegebenen Wellenlänge; häufig wird er für die Wellenlänge der maximalen Extinktion angegeben. Der molare dekadische Extinktionskoeffizient hat üblicherweise die Einheit $l/(\text{mol cm})$. Da die Gl. (3a) die bevorzugte Form des Gesetzes ist, wird in wissenschaftlichen Zeitschriften stets der molare dekadische Extinktionskoeffizient als Kenngröße von Stoffen neben Schmelzpunkt, Brechungsindex usw. angegeben.

Bild 4: Die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten verschiedener chemischer Verbindungen können bis etwa $10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für eine einzelne absorbierende Gruppe in einem Molekül oder ein Ion betragen. So haben z.B. $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]$ und $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]$ molare dekadische Extinktionskoeffizienten von $0,02 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (bei 532 nm) bzw. $10 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (bei 530 nm), wohingegen beim Permanganat-Ion MnO^- mit $2 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (bei 525 nm) ein wesentlich höherer Wert vorliegt. Die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten von metallorganischen Komplexen reichen in der Regel von 10^3 bis zu $10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Wenn eine Messung durchgeführt werden soll, wird das Spektralphotometer zunächst so justiert, dass die Skala "prozentuale Transmission (% T) in Abwesenheit von Strahlung aus der Strahlungsquelle 0 anzeigt, sowie 100 für eine reine Lösungsmittelprobe bei der für die spätere Probenmessung verwendeten Wellenlänge. Für diese Referenzmessung (Blindwert) ist also $I_0 = 100 \%$. Anschließend wird die Probenlösung in den Strahlengang gebracht und gemessen. Die Skala für die prozentuale Transparenz gibt dann I_p an. In einigen Fällen absorbieren auch zugesetzte Reagenzien in gewissem Maße. Dann wird zur Bestimmung des Blindwertes die reine Reagenzlösung verwendet und so die durch die Reagenzien verursachte Absorption kompensiert.

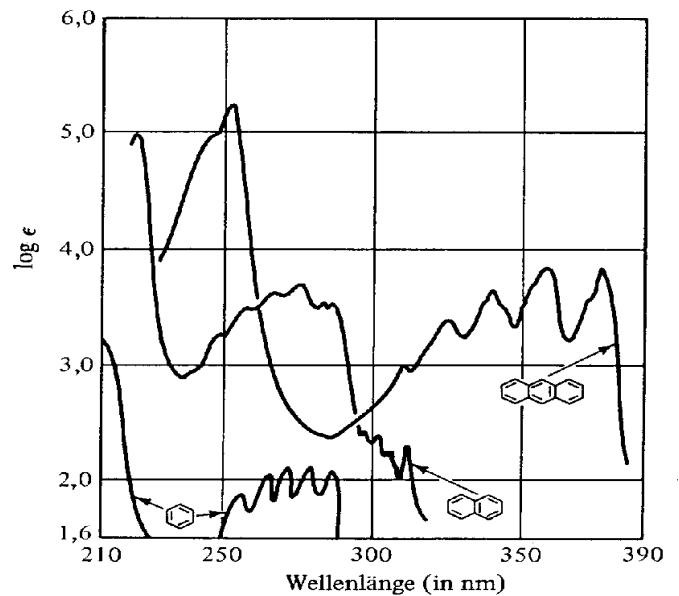
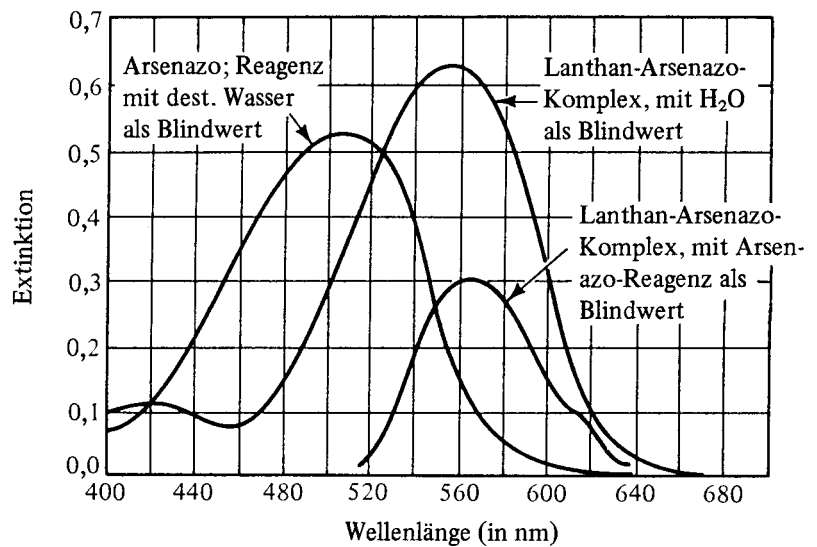


Bild 5



Infrarot-Spektroskopie

Wellenlängenbereiche des Infrarot

Während sichtbares und ultraviolettes Licht durch Anregung von Elektronen absorbiert wird, führen Schwingungen der Moleküle mit Frequenzen um $10^{12} \dots 10^{14}$ Hz zu Absorption von infraroter Strahlung. Man unterscheidet das mittlere Infrarot (MIR) in dem die Valenz- und Deformationsschwingungen der meisten Bindungen bzw. funktionellen Gruppen liegen, das ferne Infrarot (FIR) oberhalb $20 \mu\text{m}$ mit Gerüstschwingungen großer Moleküle und das nahe Infrarot (NIR), wo hauptsächlich Oberwellen der C-H, O-H und N-H-Bindung gemessen werden. In der IR-Spektroskopie ist die Angabe der Wellenzahl in Schwingungen/cm üblich. Der Bereich des MIR von ca. $3 \dots 20 \mu\text{m}$ entspricht danach Wellenzahlen von $3300 \dots 500 \text{ cm}^{-1}$.

IR-Banden sind bei Gasen (z.B. Methan) als aufgelöste Rotations-Schwingungs-Spektren erkennbar. Bei Flüssigkeiten sind diese jedoch durch die starke Wechselwirkung zwischen den Molekülen zu charakteristischen Banden verschmolzen. Die Lage dieser Banden erlaubt meist die Zuordnung zu einer bestimmten Atomgruppierung und ist daher zur Strukturaufklärung, für qualitative Analysen und in der Qualitätskontrolle außerordentlich wertvoll. IR-Spektren sind weit spezifischer als UV/VIS-Spektren und erlauben oft als "Fingerabdruck" einer Substanz deren eindeutige Identifizierung aus einer großen Zahl von Möglichkeiten. Riesige IR-Spektrensammlungen (Bibliotheken) können mit Hilfe von schnellen Computerprogrammen mit der unbekanntem Substanz verglichen werden.

Meßanordnung

Klassische Spektrometer für den IR-Bereich unterscheiden sich nicht grundlegend von UV/VIS-Geräten: sie bestehen aus der Lichtquelle, einer Halterung für die Probe bzw. einer Küvette für flüssige oder gasförmige Proben, einem Monochromator zur Erzeugung von Licht eines engen Wellenlängenbereichs und schließlich einem Detektor für die Messung der Intensität der Lichtstrahlung.

Glas und Quarz sind nur im NIR durchlässig (IR-Quarz bis ca. $4 \mu\text{m}$); für den IR-Bereich werden Salze wie NaCl, KBr, LiF (bis $6 \mu\text{m}$), CaF_2 (bis $9 \mu\text{m}$) oder AgCl (bis $25 \mu\text{m}$, wasserfest, aber teuer und lichtempfindlich) für Küvettenfenster eingesetzt; im übrigen werden meist Spiegel und Beugungsgitter statt Linsen und Prisma für die Optik verwendet. Die meisten der genannten Salze sind wasserlöslich, so dass nur wasserfreie Proben untersucht werden können.

Als Lichtquelle dienen Glühwendel, Nernst-Stift oder Globar, mit Farbtemperaturen um 1000 K. Im NIR werden meist normale Glühlampen eingesetzt.

Überwiegend werden thermische Detektoren eingesetzt: Thermoelement bzw. Thermosäule, Bolometer (temperaturabhängiger Widerstand), Golay-Zelle (Gasthermometer) sowie pyroelektrische Detektoren. Photowiderstände (z.B. CdS, PbS) oder Halbleiterdioden (Ge oder Verbindungshalbleiter) werden im Wellenlängenbereich bis ca. $10 \mu\text{m}$ zunehmend eingesetzt.

Die Mindestenergie eines Lichtquants beträgt für Ge 0,7 eV (Bandlücke des Ge), d.h. die langwellige Empfindlichkeit ist auf ca. 1700 nm begrenzt. Auch PbS (0,34 eV, $3,7 \mu\text{m}$), PbTe (0,3 eV, $4,1 \mu\text{m}$) und PbSe (0,27 eV, $4,7 \mu\text{m}$) sowie Indiumarsenid (InAs), Indiumantimonid (InSb) oder HgCdTe sind im Nah-Infrarot (NIR) und teilweise auch im MIR verwendbar.

Messung von Gasen mit der Infrarot-Absorption

Polarisierte Moleküle wie NO, NO_2 , CO, aber auch CO_2 oder CH_4 (kein Dipolmoment, aber unterschiedliche Polarisierung der Atome im Molekül) können Licht im infraroten Bereich (Wärmestrahlung) absorbieren, uns zwar genau die Frequenzen, die mit den Molekülschwingungen übereinstimmen. Daher läßt sich ihre Konzentration leicht mit einem spektrometrischen Verfahren im infraroten Bereich ermitteln.

Beim Nicht-dispersiven Infrarot (NDIR)-Verfahren wird nicht - wie sonst in der Spektrometrie üblich - monochromatisches Licht verwendet, sondern die Meßkomponente selbst in einem selektiven Detektor eingesetzt, der somit nur auf die Wellenlängen reagiert, die eben von dieser Komponente absorbiert werden können. Geräte dieser Art werden z.B. als URAS (UltraRot Absorptions-Spektrometer) von H&B, UNOR von MAIHAK, BINOS von HERAEUS oder ULTRAMAT von SIEMENS vertrieben. (Andere Geräte nutzen dagegen als Dispersionselement ein Filter).

Atom-Absorptions-Spektrometrie (AAS)

Toxische Elemente

Viele Elemente sind schon in geringen Konzentrationen für Lebewesen giftig. Dazu gehören *physiologische*, d.h. in geringen Mengen lebenswichtige Elemente wie Kupfer, Nickel, Selen oder Kobalt (evtl. auch Arsen) ebenso wie Blei, Cadmium und Quecksilber, die vom Körper nur sehr schwer ausgeschieden werden können und sich daher *akkumulieren*. Diese Stoffe wie auch die - außer Cr(VI) - weniger toxischen Elemente Chrom, Zink und Zinn gelangen überwiegend mit Industrieabwässern (und -Stäuben) in die Umwelt und müssen ständig überwacht werden. Hierfür werden heute fast ausschließlich physikalische Analysenverfahren eingesetzt, die z.B. die charakteristischen Emissions- und Absorptionsspektren freier Atome nutzen. Auf Grund der exakt definierten Energie der einzelnen Orbitale werden beim Übergang von einer Energiestufe zur anderen sehr scharfe Spektrallinien beobachtet, die zu einer hochspezifischen und sehr empfindlichen Messung herangezogen werden können.

2. Grundlagen der AAS

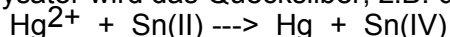
Die AAS misst speziell die Absorption von Licht durch - bei hinreichend hoher Temperatur - verdampfte Proben, in denen die Verbindungen der fraglichen Elemente *atomisiert* werden. Das dazu notwendige extrem schmalbandige monochromatische Licht wird in einer *Hohlkathodenlampe* oder *Gasentladungslampe* durch eben das Element erzeugt, das gemessen werden soll.

Um unspezifische Absorption durch Molekülspektren von Begleitkomponenten auszugleichen wird oft die *Deuteriumkompensation* angewendet. Dazu wird (im Vergleich zu Spektrallinien von Atomspektren) breitbandiges Licht im Wechsel mit dem elementspezifischen Licht durch die Probe geschickt. Das breitbandige Licht wird vom gesuchten Element kaum, von den Störkomponenten dagegen ebenso stark absorbiert wie das schmalbandige, so dass der *Untergrund* kompensiert werden kann.

Quecksilber-Analysator

Als einziges Metall ist Quecksilber schon bei Raumtemperatur so flüchtig, dass die Dampfkonzentration für die AAS ausreicht. Dazu wird das Hg zunächst durch Salpetersäure zum Hg^{++} oxidiert (Wasserproben werden zusätzlich mit Cr(VI), z.B. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, stabilisiert).

Im Analysator wird das Quecksilber, z.B. durch Sn(II), zum Metall reduziert:



und durch einen Luftstrom in die *Küvette* mit *Quarzfenstern* gespült, wo sie von Licht der charakteristischen Quecksilberlinie bei 254 nm durchstrahlt wird. Wie bei der konventionellen *Photometrie* ist die *Extinktion* ($E = -\lg T$) der Hg-Konzentration direkt proportional.

Emission von Licht

Atome und Moleküle können Energie in Form von Elektromagnetischer Strahlung abgeben.

Als Beispiel wollen wir die Atom-Emissions-Spektrometrie in Form der Flammenphotometrie kennenlernen.

In einer heißen Gasflamme werden Verbindungen in die Atome aufgespalten. Diese senden dann ihre charakteristischen Spektrallinien aus. Eine solche, zu einem bestimmten Element gehörende Spektrallinie kann herausgefiltert und ihre Intensität gemessen werden. Man sieht leicht, dass die Intensität des Lichtes proportional zur Zahl der emittierenden Atome sein muss. Die Energiezufuhr kann thermisch (Flapho, ICP) oder elektrisch (Funkenspektrometer, DCP) erfolgen.

Bei der Fluoreszenz von Molekülen wird UV-Licht zur Anregung verwendet. Die Moleküle geben einen Teil der Energie über Schwingungsenergie in Form von Wärme ab, so dass das abgestrahlte Fluoreszenzlicht geringere Energie entspr. größere Wellenlänge besitzt.

Versuchsprogramm

1. AAS

Material

AAS mit Hg-Kaltdampfeinrichtung, Hg-Lampe und Deuteriumkompensation
Messkolben 100 ml, Messzylinder 100 ml, Pipetten 0,1, 1, 10 ml, Magnetrührer und Rührstab
Chemikalien:
HgCl₂-Stammlösung 1g/l
HNO₃ ca. 7 % (1:10)
SnCl₂

Das Gerät wird vom Assistenten eingestellt (Optimierung des Meßsignals und Abgleich der Untergrundkompensation)
Zunächst wird eine verdünnte Hg-Lösung mit 1 mg/l hergestellt (Verdünnung 1:1000 in verd. Salpetersäure).

Nun wird eine *Kalibrierkurve* aufgenommen:

0 / 0,1...3 ml der verd. Hg-Lösung werden mit HNO₃ auf ca. 5 ml ergänzt, im Messzylinder auf 70 ml aufgefüllt und in die Apparatur überführt. Nach Zugabe von einigen Kristallen SnCl₂ für die Reduktion zum elementaren Hg wird bei geschlossenem Luftventil das Reaktionsgefäß mit dem Ausblasaufsatz verschlossen. Rührer und Schreiber werden eingeschaltet und nach ca. 30 sec die Luftzufuhr geöffnet. Das Maximum der Extinktion wird gegen die Hg-Menge aufgetragen.
Entsprechend wird eine unbekannte Probe behandelt und die Konzentration ermittelt.
Schätzen Sie die Nachweisgrenze des Verfahrens ab.

2. Flammenphotometrie

im Flapho werden Lösungen von NaCl (0,1g/l und 0,2g/l) sowie KCl (0,18g/l) zuerst ohne, dann mit Kobaltglas gemessen.

3. Molekülspektrum

Messen Sie mit dem Spektralphotometer das Spektrum von Kaliumdichromat-Lösungen der Konzentrationen 1mM, 0,1mM und 0,01mM. Verifizieren Sie bei geeigneten Wellenlängen das Lambert-Beersche Gesetz.

4. Bestimmung von Kohlendioxid Ausatemluft mit dem URAS

Material und Geräte: Gasbeutel,
Dräger-Gasspürpumpe; Prüfröhrchen CO₂ 1%/a (CH 25101)
URAS mit Pumpe und Schreiber, Prüfgas 6% CO₂.
Alkohol

Probenahme

Atmen Sie tief ein und blasen Sie einen vollen Atemzug in einen 5 l-Gasbeutel mit Hahn (Mundstück vorher mit Alkohol desinfizieren).

1. Leiten Sie Frischluft als Nullgas durch die Apparatur (Membranpumpe auf 60 l/h einstellen).
2. Stellen Sie mit der Nullpunktverstellung am Detektor das Meßgerät (Schreiber) auf 0 mV. Der Ausschlag des Meßgerätes muß bei Drehung der Schraube im Uhrzeigersinn abnehmen (sonst Schraube gegen den Uhrzeigersinn verdrehen, bis Ausschlag zunimmt, dann auf 0 stellen).
3. Leiten Sie Prüfgas mit 10 % CO₂ durch die Küvette (ca. 60 l/h). Stellen Sie am Verstärker die Anzeige auf 100 µA (0,67 V am Schreiber, mit "var" auf z.B. 20 Skalenteile abgleichen).
4. Wiederholen Sie die Schritte 2-4 solange, bis die Anzeige beim Gaswechsel genau 0 bzw. 1 V beträgt. Nun ist die Kalibrierung beendet.
5. Leiten Sie die Gasproben aus den Beuteln durch das Gerät und ermitteln Sie die CO₂-Konzentration. Vergleichen Sie die Werte mit der Orsat-Messung und dem Prüfröhrchen.

